

# FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2000323151

Publication date: 2000-11-24

Inventor: GYOTEN HISAAKI; OBARA HIDEO; HADO KAZUHITO; NIKURA JUNJI; KANBARA TE  
MATSUMOTO TOSHIHIRO

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

International: H01M8/02; H01M8/10

European:

Application number: JP19990130902 19990512

Priority number(s):

## Abstract of JP2000323151

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To restrain the output degradation due to contact resistance in a metal contact battery or the like over a long period at a low cost by arranging a conductive contact point having corrosion at least at a part of a conductive gas passage plate abutting on a gas diffusion electrode.

**SOLUTION:** A conductive contact point is not a continuous film but preferably formed into a discontinuous island shape, and thereby, a material constituting a protective film can be saved and a film forming time can be reduced. Specifically, a low-conductivity film such as an oxide film formed on the surface of a metallic conductive gas passage plate during a normal storage condition is previously removed in order to secure the conductivity of the protective film and enhance the durability thereof and thereafter, the protective film is formed. At that time, the island-like film is formed by adjusting the film forming time and by optimizing the temperature of the gas passage plate. Additionally, it is recommended that the formation of another protective film of an organic substance and an oxidation treatment are carried out to the surface of the conductive gas passage plate not covered with the protective film.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-323151

(P2000-323151A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 8/02  
8/10

H 0 1 M 8/02  
8/10

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-130902

(22) 出願日 平成11年 5 月12日 (1999. 5. 12)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小原 英夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

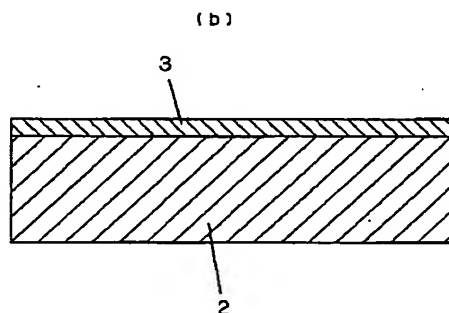
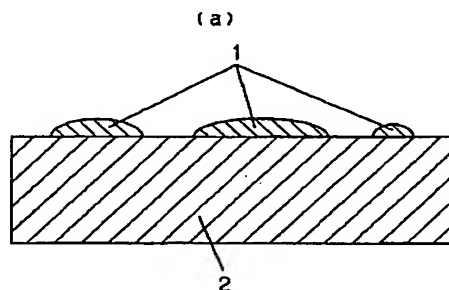
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池の金属導電性ガス流路板の腐食（金属イオンの溶出）と接触抵抗の増大の両者を抑制するための表面被膜形成処理は、材料的・プロセス的に低コスト化が困難であった。

【解決手段】 金属導電性ガス流路板の表面の酸化物層を除去した後、金や導電性窒化物などの耐食性導電材料を不連続な島状に形成することによって使用材料を節約すると同時に、製膜時間を短縮する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んだ一対のガス拡散電極と、前記ガス拡散電極を挟んだ一対の導電性ガス流路板とを具備した燃料電池において、前記ガス拡散電極に接触する前記導電性ガス流路板の少なくとも一部分に、耐食性を有する導電性接触ポイントを配置したことを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 導電性接触ポイントを配置した以外の、導電性ガス流路板の表面に、耐食性を有する被膜層を形成したことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】 導電性接触ポイントは、導電性ガス流路板の表面で不連続な島状構造を有することを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池。

【請求項4】 導電性接触ポイントの一部分が、導電性ガス流路板の内部に嵌入していることを特徴とする請求項1、2または3記載の燃料電池。

【請求項5】 導電性接触ポイントを、貴金属、チタン、導電性窒化物、導電性炭化物、導電性酸化物より選ばれる少なくとも1種の材料で構成したことを特徴とする請求項1、2、3または4記載の燃料電池。

【請求項6】 導電性ガス流路板を金属材料で構成したことを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の燃料電池。

【請求項7】 金属材料は、Feを主成分とし、C、Cr、Ni、Mo、Ti、Wより選ばれる少なくとも1つの元素を含むことを特徴とする請求項6記載の燃料電池。

【請求項8】 金属材料は、Alを主成分とすることを特徴とする請求項6記載の燃料電池。

【請求項9】 導電性接触ポイントは、導電性ガス流路板を構成する金属元素を構成材料として有することを特徴とする請求項6、7または8記載の燃料電池。

【請求項10】 金属表面の酸化被膜を除去したのち、導電性接触ポイントを形成したことを特徴とする請求項7、8または9記載の燃料電池の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、民生用コージェネレーションや移動体用の発電器として有用な燃料電池、特に高分子を電解質とする高分子電解質型燃料電池とその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させ、電力を得る発電装置である。用いる電解質の種類によっていくつかのタイプがある。電解質として、水素イオン導電性高分子膜を用いた高分子電解質型の場合、側鎖末端基としてスルホン酸を導入したフッ素樹脂ポリマー膜が主流となっている。

【0003】燃料電池を構成するとき、これらの電解質

層には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を有する電極反応層を密着させ、さらに電極反応層の外面に、ガス通気性と導電性を兼ね備えた一対の電極基材が密着させ、ガス拡散電極とする。ガス拡散電極の外側には、これらの電極および電解質の接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電気的に直列に接続するための、導電性ガス流路板を配置する。

【0004】導電性ガス流路板のガス拡散電極と接触する部分には、ガス拡散電極に反応ガスを供給し、また生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路を形成する。電解質層、ガス拡散電極、導電性ガス流路板を積層することで作成した燃料電池を、数十から数百セル直列に積層し、それぞれのガス流路に、水素などの燃料ガスと空気とを供給するためのマニホールドを取り付け、電池モジュールとする。

【0005】通常、導電性ガス流路板の構成材料は、ガス気密性があり、同時に導電性と耐食性とを兼ね備えたカーボン材料が用いられてきた。また、低コスト化とさらなる薄型化をねらいとして、金属材料によるものが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】高分子電解質型燃料電池では、電解質膜の乾燥を防ぐため、加湿した酸化剤ガスと燃料ガスを供給する。したがって、このような加湿雰囲気でも耐食性を維持するため、金属材料を用いて構成した導電性ガス流路板は、その表面に耐食処理を施したり、導電性の保護皮膜を形成する必要がある。例えば金などの貴金属は耐食性が高く、導電性も高いが、金そのものの材料コストが高く、実用性が低くなる。貴金属に代わり、導電性の窒化物や炭化物などで表面保護膜を形成する方法では、製膜や表面処理に長時間かかり、低コスト化の妨げとなっている。また、導電性ガス流路板上に平面状連続被膜を形成すると接触の極圧性が低くなり、接触抵抗が増大し、この結果電池性能が低下する。

【0007】また、カーボン板で構成した導電性ガス流路板は、カーボン板がポーラスであるため、電池のインピーダンスを低く保つためには、高い圧力で電池全体を締め付けなければならない、このためには外部締め付け治具が大型化するという課題があった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため本発明の燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜を挟んだ一対のガス拡散電極と、前記ガス拡散電極を挟んだ一対の導電性ガス流路板とを具備した燃料電池において、前記ガス拡散電極に接触する前記導電性ガス流路板の少なくとも一部分に、耐食性を有する導電性接触ポイントを配置したことを特徴とする。

【0009】このとき、導電性接触ポイントを配置した以外の、導電性ガス流路板の表面に、耐食性を有する被膜層を形成したことが有効である。

【0010】また、導電性接触ポイントは、導電性ガス流路板の表面で不連続な島状構造を有することが有効である。

【0011】また、導電性接触ポイントの一部分が、導電性ガス流路板の内部に嵌入していることが有効である。

【0012】以上では、導電性接触ポイントを、貴金属、チタン、導電性窒化物、導電性炭化物、導電性酸化物より選ばれる少なくとも1種の材料で構成したことが有効である。

【0013】また以上では、導電性ガス流路板を金属材料で構成したことが有効である。

【0014】このとき、金属材料は、Feを主成分とし、C、Cr、Ni、Mo、Ti、Wより選ばれる少なくとも1つの元素を含むことが有効である。

【0015】また、金属材料は、Alを主成分とすることを特徴とする請求項6記載の燃料電池。

【0016】このとき、導電性接触ポイントは、導電性ガス流路板を構成する金属元素を構成材料として有することが望ましい。

【0017】以上では、金属表面の酸化被膜を除去したのち、導電性接触ポイントを形成したことを特徴とする製造法が望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の構成は、ガス拡散電極に接触する前記導電性ガス流路板の少なくとも一部分に、耐食性を有する導電性接触ポイントを配置したことを特徴とする。これは、導電性接触ポイントを連続皮膜ではなく、不連続な島状に形成し、保護被膜を構成する材料の節約と製膜時間の短縮、ひいてはコスト低減を図ったものである。導電性接触ポイントの形状としては、導電性接触ポイント全体の90%以上の直径がおおよそ2mm以下であるとき、とくに有効であった。更に、このとき、厚みを約100nm以下とすると、有効な効果を維持しつつ、短い製膜時間で作成することができた。

【0019】具体的には保護被膜の導電性を確保するとともに保護被膜の耐久性を高めるために、通常の放置状態で金属性の導電性ガス流路板の表面に形成される、酸化被膜等の低導電性被膜を予め除去した後、保護被膜を形成する方法を行った。製膜時間の調整や、パルス状の製膜、あるいは製膜時に金属性の導電性ガス流路板の温度を最適化することによって島状の保護被膜が形成できることを見出し、適用した。

【0020】さらに、保護被膜に覆われていない金属性の導電性ガス流路板表面の耐食性を保持・改善するために、その部分に有機物など別の保護被膜の形成や酸化処理を行った。あるいはその表面に酸化物不動態などの耐食被膜が自然形成されるステンレスなどの金属を導電性ガス流路板に用いる構成が有効であった。

【0021】また、金属性の導電性ガス流路板の表面に

形成する導電性と耐食性のある被膜の材料としては、金、白金、炭素、チタン、導電性窒化物、導電性炭化物、導電性酸化物が優れていた。さらに、金属性の導電性ガス流路板の構成材料としては、導電性ガス流路板としての加工性の観点からアルミニウムを主成分とする金属も大変有効であった。

【0022】導電性耐食材料を金属性の導電性ガス流路板に高速で衝突させたり、プレスして機械的に押し込む方法、あるいはメカニカルアロイングによって前記導電性耐食材料を分散させた金属性の導電性ガス流路板表面の、導電性耐食材料以外の部分を除去することによって導電性と耐食性を有する材料が金属導電性ガス流路板表面に一部分が嵌入した金属導電性ガス流路板についても有用性を実証した。

【0023】また、以上のような導電性接触ポイントをカーボン板で構成した導電性ガス流路板上に配置すると、低い圧力の締結でも電池のインピーダンスを低く保つことができた。

【0024】以下、本発明の好適な実施例を具体的に記載する。

【0025】

【実施例】本発明は、金属部材の電気接点を介して外部に電力を取り出す発電装置に対して本質的に有効なものと考えられるが、接触面の電流密度が大きいことから、ジュール損の発電効率へ及ぼす影響が大きい燃料電池、特に固体高分子型燃料電池へ適用した例で具体的に説明する。

【0026】(実施例1) まず、電池の構成方法について記載する。

【0027】アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約30Åの白金粒子を25重量%担持したものを電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散した溶液に、高分子電解質であるパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスパーション溶液を混合し、ペースト状にした。一方、電極のベースとなる厚さ400μmのカーボンペーパーをフッ素樹脂の水性ディスパーション(ダイキン工業(株)製のネオフロンND1)に含浸して乾燥後、400℃で30分熱処理して撥水性を付与した。

【0028】撥水处理を施したカーボンペーパーの片面に、前記の触媒ペーストを均一に塗布して触媒層を形成した。形成後の反応電極中に含まれる白金量は0.5mg/cm<sup>2</sup>、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は1.2mg/cm<sup>2</sup>となるよう調整した。触媒層を形成した2枚のカーボンペーパー電極によって水素イオン伝導性を有するパーフルオロカーボンスルホン酸の高分子電解質膜(デュボン社製、ナフィオン膜、膜厚25μm)を挟んで重ね合わせた後、これを乾燥してガス拡散電極とした。

【0029】ガス拡散層としては前述のカーボンペーパ

一の他にも、可撓性を有する素材としてカーボン繊維を織ったカーボクロス、さらにはカーボン繊維とカーボン粉末を混合し有機バインダーを加えて成型したカーボンフェルトを用いてもよい。

【0030】次に、ガス拡散電極に活物質となる水素ガスと空気を供給し、生成した水蒸気やドレインガスを排出するための導電性ガス流路溝を、ステンレス (SUS 316) 製の金属板を切削加工することで形成した。前述のガス拡散電極を2枚の導電性ガス流路板によって挟持し、導電性ガス流路板の背面から15 kg重/cm<sup>2</sup>の締結圧力で締結した。ガス拡散電極の周囲はブタジエンゴムシートによってシール用ガスケットを構成し、ケーシング圧として2 kg重/cm<sup>2</sup>のガス圧にもシール性が確保できるようにした。

【0031】次に、導電性接触ポイントの作成方法について記載する。

【0032】①作成方法の検討：耐食性を有する導電性材料としては、まず金を用いた。4インチの金ターゲットを用い、rfマグネトロンスパッタ法によってステンレス製の導電性ガス流路板上に金保護被膜を形成した。スパッタリングは10<sup>-3</sup>TorrのArガス雰囲気で行い、rf電力は300~600W、スパッタリング時間は5秒~2000秒、基板すなわち導電性ガス流路板の温度は室温~600℃度とした。

【0033】電池に組んでの試験に先立って、ガス拡散層として用いているカーボンペーパーと、金の保護皮膜を表面に形成した金属導電性ガス流路板との接触電気抵抗を測定した。その結果、スパッタリング時間が増えるにつれて600秒までは接触電気抵抗が急激に低下し、スパッタリング時間3600秒ではほぼ一定の値まで低下して安定することがわかった。表面元素定量分析の結果、燃料電池の導電性ガス流路板材料として使用するに十分に低い接触抵抗 (~10 mΩ・cm<sup>2</sup>) となるスパッタリング時間600秒では約100 nmの金皮膜が形成されていることがわかった。そこで低コスト性を追求し、より少ない金の量と製膜時間で同様な低い接触抵抗を得るために次のような製膜条件で製膜を行った。

【0034】すなわち、rf電力を400W程度に低く抑え、金属導電性ガス流路板の温度を400℃と高くした。スパッタリング時間も連続ではなく5秒間隔のパルス状とした。同様に接触電気抵抗を測定すると、スパッタリング時間120秒で、燃料電池として用いるに十分な接触抵抗 (~10 mΩ・cm<sup>2</sup>) となることがわかった。TEM観察によってこの金属導電性ガス流路板の表面性状を解析すると、図1-aに示したように、スパッタリング蒸着した、不連続な島状の金1がステンレス製の導電性ガス流路板2の上に形成されていることがわかった。

【0035】また、図1-bに示した平面状連続皮膜の金3をステンレス導電性ガス流路板2上に形成した場合

には、実際の燃料電池で使用可能な接触抵抗である10 mΩ・cm<sup>2</sup>以下の低い値を得るためには、その厚みを100 nm程度必要であった。これに対し、本発明のポイントである導電性接触ポイントを不連続な島状に形成した場合は、10分の1の量の金の量で十分であった。これは、島状の形状による接触抵抗に対する極圧性の効果 (スパイク効果) と、金の量の節約効果とが相乗されたものと考えられる。

【0036】②形態と接触抵抗の検討：つぎに、蒸着する金の量を変化させ、TEM観察による被覆率から島状の金の厚みを算出した。この場合、100 nmまでは不連続な島状にした効果が大きく、同じ量の金を均一な平面状連続皮膜に形成した場合よりも明らかに接触抵抗が低かった。保護皮膜を不連続な島状に形成する有効な手段としては、被蒸着材料の温度を高くすることがあげられる。温度を高くすると、蒸着面内での原子の移動が容易になるので、固体の表面張力を駆動力として島状に形成されやすくなる。

【0037】同様に製膜条件を穏やかにし、蒸着量を抑制することも非常に有効である。スパッタリング以外、真空蒸着法やイオンプレーティング法など他の製膜方法でもこのような考え方に沿って製膜条件や表面処理条件を整えることによって、製膜時間を短縮できたり、必要な蒸着量を抑制できるものと考えられる。例えば、後述する窒化チタンの表面被膜形成にはイオンプレーティング法を用いると、比較的短時間に不連続な島状被膜を形成することができた。

【0038】不連続な島状の金の厚みとしては100 nm程度まで有効であったのに対し、1個の島状の金が覆う面積の最適性についても検討を加えた。スパッタリングにて金の皮膜を形成する場合、通常の方法では島状部分の直径が100~200 nmに達すると連続的になり、本発明のような表面状態にすることができなかった。そこで電子銃を用いた局所加熱によるアブレーション蒸着や、金属メッシュや微細孔を開けたマスク板を用いて200 nm~10 mmの直径の金皮膜を島状に形成し、製膜した金の量と接触抵抗の低減効果を調べた。その結果、いずれの場合も有効であったが、直径が5 mm以上では金の節約量は極めて少なかった。電池を構成したときの電流密度の均一性を考慮すると直径3 mm以下が望ましいことがわかった。この場合もすべての島状皮膜が3 mm以下であることは必要でなく、実質的に90%程度の島状皮膜の直径が3 mm程度であれば十分であることは言うまでもない。

【0039】③材質の検討：保護皮膜を構成する導電性材料としては、上述した金の他にも、ニッケル、鉄、白金、炭素、アルミニウム、チタン、窒化チタン、炭化珪素、酸化スズ、酸化鉛について実験を行った。

【0040】形成方法は、PbO<sub>2</sub>とSnO<sub>2</sub>とは、スパッタ法を用いて、基板温度40℃、スパッタガスは酸素

で $3 \times 10^{-4}$  Torr、成膜速度 $2 \mu\text{m}/\text{時間}$ で、膜厚 $80 \text{ nm}$ とした。

【0041】また、TiNは、RF-プレナマグネトロンを用いたスパッタ法により、TiN層を $80 \text{ nm}$ の厚さで形成した。このとき、ターゲットは、TiN(99%)を用い、基板温度は $200^\circ\text{C}$ とした。スパッタ雰囲気は、 $4 \times 10^{-2}$  TorrのAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は $400 \text{ W}$ とし、形成速度が $1.5 \mu\text{m}/\text{時間}$ で、膜厚 $80 \text{ nm}$ とした。

【0042】また、TiCは、RF-プレナマグネトロンを用いたスパッタ法により、TiC層を $80 \text{ nm}$ の厚さで形成した。このとき、ターゲットは、TiC(99%)を用い、基板温度は $300^\circ\text{C}$ とした。スパッタ雰囲気は、 $2 \times 10^{-2}$  TorrのAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は $400 \text{ W}$ とし、形成速度が $1 \mu\text{m}/\text{時間}$ で、膜厚 $80 \text{ nm}$ とした。

【0043】その他の金属は、上述の金のスパッタ成膜と同じ方法により形成した。

【0044】また、炭素は真空加熱蒸着法により、 $1 \times 10^{-6}$  TorrのAr雰囲気、基板温度を $300^\circ\text{C}$ とし、加熱条件を制御することで、膜厚 $80 \text{ nm}$ とした。

【0045】以上では、接触抵抗の低減効果に差はあるもののいずれの材料においても、均一な平面状連続に製膜した場合より、製膜時間と製膜材料の量を少なくすることができた。

【0046】次に、このようにして表面に種々の導電材料の皮膜処理を施した金属導電性ガス流路板を実際の燃料電池に組み込んで電池試験を行った。電池試験の条件は、 $75^\circ\text{C}$ に設定した冷却水を $20 \text{ L}/\text{min}$ 流し、Uf(燃料ガス中の水素の消費率) $=80\%$ 、Uo(酸化剤ガス中の酸素の消費率) $=20\%$ に設定し、 $0.7 \text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度で電池を連続運転したときの電圧の変化を測定した。その結果を図2に示した。

【0047】図2に於いて、例えばアルミニウムでは電池運転開始後30分程度で電池性能が低下した。この電池を解体し、金属導電性ガス流路板の表面を観察すると島状のアルミニウムが溶出し、一部はなくなっていることがわかった。アルミニウムの他にもニッケル、鉄、酸化スズにも同様な傾向がみられた。

【0048】ここでは導電性窒化物の代表例として窒化チタンを、また炭化物と酸化物の代表例としてそれぞれ炭化珪素と酸化鉛を実験して有用性を見出したが、いわゆる導電性でかつ耐食性材料であることが重要であり、この条件を満たす窒化物、炭化物、酸化物、さらには他の化合物も有効であることは言うまでもない。

【0049】(実施例2)さらに別な本発明の実施例として、微細な耐食性導電粒子を金属製の導電性ガス流路板の表面に形成する方法を検討した。まず、遊星ボールミルを用いて粒径が $1 \mu\text{m}$ 内外のガラス状カーボン粒子を調整した。ステンレス(SUS316)製の導電性ガ

ス流路板表面にガラス状カーボン粒子を $0.1 \text{ mm}$ の厚みに薄く堆積させた後、ローラープレスを通してガラス状カーボン粒子を圧入した。堆積させたガラス状カーボン粒子の一部が、ステンレス素材の中に嵌入している状態が顕微鏡観察から確認できた。

【0050】ガラス状カーボン粒子の他にもチタンの微細粉を用いて実験を行った。チタンはガラス状カーボンより硬度が低いためかガラス状カーボン粒子ほど深く金属素材の中に嵌入してしなかったが、導電性ガス流路板表面に不連続な島状に構成することができた。ローラープレスによる方法以外にも耐食性導電粒子は金属導電性ガス流路板に高速で衝突させ、嵌入させる方法も考えられる。また、金属導電性ガス流路板の素材が柔らかい金属の場合は、構成金属を耐食性導電粒子とメカニカルアロイングを用いて混合し、構成金属の中に耐食性導電粒子が形成されている素材から切削やプレス成形によって導電性ガス流路板を作製する方法もある。

【0051】これまで行ってきた実験はSUS316でできた金属導電性ガス流路板表面に直接、金や窒化チタンの保護膜を形成したが、金や白金などの貴金属を除いて通常の金属はその表面に酸化被膜が形成されている。本実施例で用いたステンレスもその表面には酸化クロムを主成分とする不動態被膜が形成されており、この存在がステンレスの耐食性発現の要因であるが一方で接触の電気抵抗増大の一因となっている。そこで金や窒化チタン、炭化珪素などの耐食性導電性材料を島状に形成する前に逆スパッタリング法や、水酸化カリウム水溶液、王水などを用いた化学的なエッチング法によって表面の不動態被膜を除去した。その結果、いずれの場合も同じ条件で測定した接触抵抗が10%程度改善されていることがわかった。

【0052】また、金属導電性ガス流路板の素材金属としてFeをベースにしてCr、Niが添加されたSUS316を主として用いてきたが、Cr、Niの組成比を変えたり、C、Mo、Ti、Wを構成添加金属として加えた金属についても実験を行ったがいずれの場合も本発明による高分子電解質型燃料電池の導電性ガス流路板を構成する金属材料としては十分な材料であることが確認できた。

【0053】これらの結果から本発明の金属導電性ガス流路板の素材としての条件は、表面被膜の電気抵抗より、電池運転条件での耐食性が高い素材が優先されることがわかった。表面にどんなに電気抵抗の高い被膜が形成されても、まず一旦エッチングによって取り除き不連続な島状の高耐食性導電材料を構成した後、島状に被覆されていない部分には再び耐食性が高い表面被膜が形成される構成が重要であると考えられる。

【0054】また、金属製の導電性ガス流路板の構成材料としては、低コスト性の観点からはFeを主成分にした合金材料を用いることができる。また、導電性ガス流

路板の加工性も含めて低コスト性を追求するため、アルミニウムを主成分にした材料についても実験を行った。アルミニウム導電性ガス流路板の場合はガス流路の形成を切削で行わずにプレス成形で行うことができた。表面の酸化アルミニウム被膜を逆スパッタリングによって除去し、その後、本発明の構成となるように金を島状に形成した。ステンレス系素材を用いたときと同様に接触電気抵抗の測定や電池試験を実施した。いずれの結果もステンレス系素材と同様に良好であったが、長期間の電池試験では若干性能が低下した。詳細な分析は行っていないが表面酸化被膜を除去した状態で用いたので、アルミニウムイオンが溶出し、電極反応や水素イオンの伝導を阻害したものと推察できる。ただ、アルミニウムは素材の軽量性、加工容易性など優れた特徴を有するので有用性は非常に高い。

【0055】また、保護被膜を構成する耐食性導電材料がカーボンの場合は金属製の導電性ガス流路板の素材としてカーボンを含んだ方が耐久性が高く、耐食性導電材料が窒化チタン、タングステンカーバイトの場合は、金属導電性ガス流路板素材にそれぞれチタンやタングステンを含んだものの耐久性が向上した。すなわち、耐食性導電性材料を構成するいずれかの元素を成分として含む金属導電性ガス流路板の方が界面において原子レベルでの接合性が高く、耐久性も改善したと推察できる。

【0056】(実施例3) 本発明において、金属製の導電性ガス流路板の構成素材としてアルミニウムを用いた場合の電池耐久性をさらに改善するための種々の方法を検討した。まず、上述したように逆スパッタリングによって表面の酸化被膜を除去した後、実施例1と同じ方法で島状に金を形成した。その後、pH調整した硫酸浴で陽極酸化法によってアルマイト処理を行い、膜厚1～30 $\mu$ mの酸化被膜を金が形成された部分以外のところに形成した。

【0057】実施例1で示した方法の電池に組み込んで耐久試験を行った結果、アルマイト処理を施さない場合には50時間の連続試験で電池電圧が10%低下したのに対して、アルマイト処理を施すと4%の低下にとどまった。

【0058】次に、ステンレス系素材の導電性ガス流路板についても、金などの耐食性導電材料をその表面に島状に構成した後、クロム酸カリウム水溶液を電解質にして電位を調整し、ステンレス導電性ガス流路板表面の不働態被膜を安定化した。このような処理の結果、電池耐久性が改善されることがわかった。

【0059】別の方法として、有機樹脂被膜を用いた方法を検討した。ステンレス素材としてアルミニウムを用い、その表面に塗工・焼き付け法を用いてエナメル被膜層を20 $\mu$ mの厚みに形成した。その後、サンドブラストによってエナメル被膜層を部分的に破壊し、下地のアルミニウムが露出するようにした。引き続いて電解メッ

キによって金メッキを行い、アルミニウムが露出した部分にのみ、耐食性導電材料である金が形成されるようにした。サンドブラストと金メッキの条件を調整することにより、図3に示すように金メッキ部分1の厚みとして5 $\mu$ m、金メッキ部の被覆率として30%程度、エナメル被膜5の厚みとして3～5 $\mu$ mのアルミニウム製導電性ガス流路板4を得ることができた。

【0060】上述と同じく、電池に組み込んで試験を行った結果、ステンレスの切削加工によって得た導電性ガス流路板と同等の性能であることが確認できた。エナメル被膜層の他にもフッ素系樹脂被膜など、金属表面の耐食性を向上させる樹脂が本発明にとって有効であるといえる。

【0061】(実施例4) 本実施例では、グラッシーカーボン製の導電性ガス流路板上に、導電性接触ポイントとして、島状のTiC薄膜を形成した。TiCは、RF-プラズママグネトロンを用いたスパッタ法により、TiC層を500nmの厚さで形成した。このとき、ターゲットは、TiC(99%)を用い、基板温度は300℃とした。スパッタ雰囲気は、 $4 \times 10^{-2}$ TorrのAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は400Wとし、形成速度が1.5 $\mu$ m/時間で、膜厚80nmとした。

【0062】これ以外の条件と、電池作成時の導電性ガス流路板の背面から締結圧力を変えた以外は、実施例1の電池作成条件と同一として、本実施例の電池を作成した。つぎに、実施例1と同一の条件で電池の性能試験を行った。その結果を図4に示した。図4では、縦軸に電池電圧、横軸に運転時間を示し、上記の締結圧力を1, 2, 3kg重/cm<sup>2</sup>と変えたときの結果を示した。図4より、このように構成した電池は、より低い締結圧力でも電池のインピーダンスを低く保つことができた。

【0063】

【発明の効果】本発明によると、電池などの電気発生装置の金属接点における接触抵抗による出力低下を低コストで長期間にわたって抑制することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 本発明の第1の実施例で用いた金属製の導電性ガス流路板の構造を示した図

(b) 従来の耐食性被膜を施した金属製の導電性ガス流路板の構造を示した図

【図2】本発明の第1の実施例である燃料電池の耐久性を表した図

【図3】本発明の第2の実施例で用いた金属製の導電性ガス流路板の構造を示した図

【図4】本発明の第4の実施例である燃料電池の特性を示した図

【符号の説明】

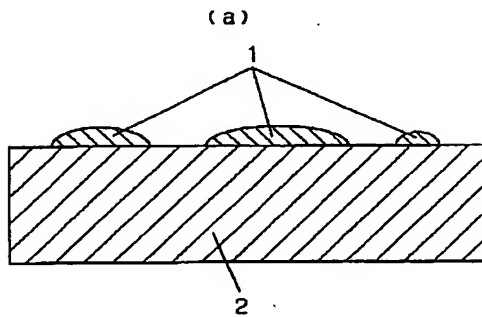
- 1 不連続な島状の金
- 2 ステンレス導電性ガス流路板
- 3 均一な平面状連続皮膜の金



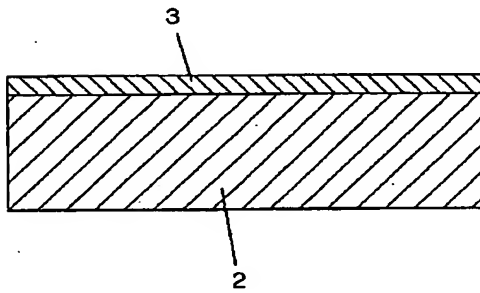
4 アルミニウム製導電性ガス流路板

5 エナメル被膜

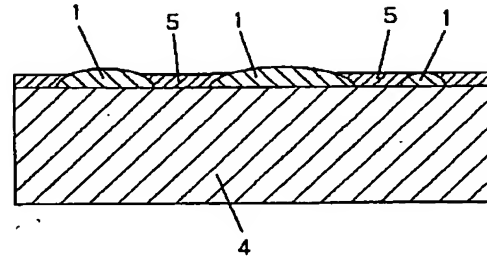
【図1】



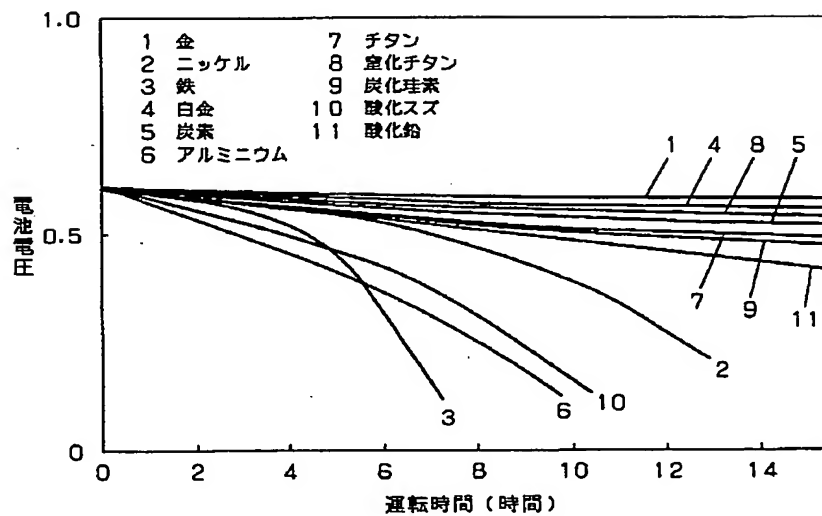
(b)



【図3】

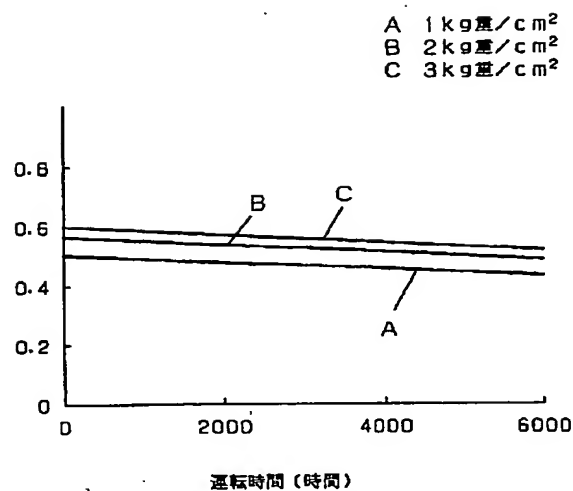


【図2】





【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 羽藤 一仁  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 新倉 順二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 松本 敏宏  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB04 EE02 EE08  
EE11 EE12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**